

감포 지역의 제3기 층에서 산출되는 Ba-제올라이트인 웰사이트의 광물화학 및 열화학적 특성

Mineral Chemistry and Thermo-chemical Characterization of Wellsite, a Barrian Zeolite, from the Tertiary Formation in Gampo Area

노진환 (Jin Hwan Noh)* · 김기업 (Key-Up Kim)**

*강원대학교 지질학과

(Department of Geology, Kangwon National University)

**농어촌진흥공사 농지이용사업처

(Rural Development Corporation)

요약 : 감포 지역의 마이오세 화산쇄설암에서 속성 변질물로 발견되는 Ba를 함유하는 희귀한 제올라이트인 웰사이트에 대해서, 광물 기재학적 자료를 도출하고 광물화학적 및 열화학적 분석을 시도하였다. 클리놉틸로라이트, 스멕타이트 및 인회석과 공생하는 이 웰사이트는 변질된 부석편의 공극 내에서 0.2~0.4 mm 크기의 자형 결정으로서 흔히 투입 쌍정형을 이루며 산출된다. 다른 지역에서 알려진 웰사이트들과 비교해서, 이 웰사이트는 보다 규질 (Si/(Al+Fe):3.12-3.16)이고 Ca이 풍부하다. X-선회절 분석, 전자현미 분석 및 열중량 분석 결과를 토대로 계산된 감포 웰사이트의 단위포 격자 함수치와 화학식은 다음과 같다 :

$a=9.883 \text{ \AA}$, $b=14.204 \text{ \AA}$, $c=8.677 \text{ \AA}$, $\beta=124.764^\circ$, $(\text{Ba}_{0.57}\text{K}_{0.36})(\text{Ca}_{1.18}\text{Na}_{0.04})\text{Al}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 13.9\text{H}_2\text{O}$.

감포 웰사이트는 교환성 양이온의 조성상, 필립사이트-하야모톰 계열에서 벗어나 있고 $\text{Ba}^{2+} + \text{Ca}^{2+} = 2(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$ 형식의 치환 성향을 보인다. 이 웰사이트의 높은 2가 양이온 (Ca, Ba) 함유도와 상대적으로 높은 Si 함유도에 의해서, 많은 양 (18.7 wt%)의 불석수를 함유하고 열적 안정성도 필립사이트와 하야모톰에 비해서 높게 나타난다. 감포 웰사이트가 나타내는 X-선회절 분석, 광물화학적 및 열화학적 자료와 특징들에 의거하면, 웰사이트는 필립사이트-하야모톰 고용체 계열 내에 속하거나 필립사이트의 Ba형 변종이 아니라 이들이 각각 3성분체를 이루는 고용체의 (Ba)(Ca)-단성분으로 취급되어야 할 것으로 생각된다.

ABSTRACT : Mineral description and mineralogical characterization were made for the wellsite, a barrian zeolite, which found as diagenetic alterations in the Miocene pyroclastic rocks in Gampo area. The wellsite occurs together with clinoptilolite, smectite and apatite as euhedral crystallites (0.2~0.4 mm) forming interpenetration twinning in the vesicles of altered pumice fragments. Compared to other reported wellsites, the wellsite is rather silicic (Si/(Al+Fe): 3.12-3.16) and Ca-rich. Unit cell dimensions and chemical formulae determined from XRD, EMPA and TGA data are as follows:

$a=9.883 \text{ \AA}$, $b=14.204 \text{ \AA}$, $c=8.677 \text{ \AA}$, $\beta=124.764^\circ$, $(\text{Ba}_{0.57}\text{K}_{0.36})(\text{Ca}_{1.18}\text{Na}_{0.04})\text{Al}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 13.9\text{H}_2\text{O}$.

The cation composition of the Gampo wellsite, which shows an exchange reaction in the form of $\text{Ba}^{2+} + \text{Ca}^{2+} = 2(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$, is deviated far from the compositional range of a phillipsite-harmotome series. Due to higher abundance of divalent cations (Ca, Ba) and Si in the

wellsite, compared to those of the phillipsite and harmotome reported in other areas, the zeolite seems to be characteristic of higher water content (18.7wt%) and higher thermal stability. XRD, chemical and thermo-chemical results of the wellsite reflects that wellsite is rather a Ba- and Ca-rich end member of a phillipsite-harmotome-wellsite series than an intermediate phase of phillipsite-harmotome series or a barrian variety of phillipsite.

서 언

웰사이트 (wellsite)는 지금으로부터 정확히 100년 전에 처음으로 발견된 제올라이트의 일종으로 알려져 있지만 (Pratt and Foote, 1897), 전세계적으로 그 산출이 보고된 경우는 현재까지 4~5곳에 불과할 정도로 희귀한 광물이다. 웰사이트는 결정화학적으로 필립사이트 (phillipsite)와 하야모토펜 (harmotome) 사이에 놓이는 중간형 또는 Ba를 함유하는 필립사이트의 변종으로 알려져 있다 (Cerny et al., 1977; Gottardi and Galli, 1985). 그러나 웰사이트의 자료가 워낙 부족하고 필립사이트와 하야모토펜의 양이온 조성 또한 매우 다양하고 변화가 심하기 때문에, 이들간의 고용체 성립 여부같은 결정화학적 관계가 아직도 정립되지 못하고 있는 실정이다. 이와 같은 상황에서 웰사이트는 필립사이트와 하야모토펜의 결정화학적 관계 해석에 있어서 징검다리 역할을 하는 중요한 광물로 인식될 수 있다.

필립사이트들은 우선 이 논문을 통해서 국내에서 처음으로 발견된 웰사이트를 보고하고, 이 제올라이트의 광물기재학적 사항들을 밝히고자 한다. 또한 이 웰사이트의 격자항수, 화학조성 및 열화학적 특성의 자료를 토대로 필립사이트-하야모토펜 계열 상에서의 이 웰사이트의 결정화학적 의의를 해석하고자 한다.

실험 및 분석 방법

웰사이트 순수 시료의 분리는 실체현미경하에서 선별한 후에 증액 분리하는 방식으로 이루어졌다. 표준 굴절액을 사용하여 굴절율을 측정하였고 비중병을 사용한 측정법으로 웰사이트의 비중을 측정하였다.

웰사이트의 감정을 위해서 X-선회절 분석, 시차열 분석 및 주사전자현미경 관찰을 시행하였다.

또한 웰사이트의 고온에서의 결정상 변화를 파악하기 위해서, 시차열 분석 (TG-DTA) 자료에 의거하여 설정된 200℃ 및 300℃에서 12시간 가열 처리한 웰사이트 시료에 대해서도 X-선회절 분석하였다. X-선회절 분석 과정에서 2θ 보정을 위한 표준 물질로서 석영을 사용하였다.

웰사이트의 화학 조성을 구하기 위해서 전자현미 분석을 시행하였다. 이 분석 과정은 15kV의 가속 전압과 10nA의 감응 전류 조건하에서 WDS 검출 방식으로 이루어졌다.

산출 상태 및 공생 관계

웰사이트는 감포 지역 제3기층중에서 어일층의 중부 층준에 속하는 부석질 라필리응회암 (lapillituff)에서 발견된다 (노진환과 김기업, 1988). 전형적인 화산쇄설성 (pyroclastic) 암석인 이 응회암에는 다공질인 부석의 암편이 많이 존재한다. 웰사이트는 이 부석질 암편의 공극 내에 한정되어 산출되고 응회질 기질에는 수반되지 않는 양상을 보인다. 부석편 내의 공극의 외벽은 스멕타이트 (smectite)로 피복되어 있고 그 안쪽으로 미립 (0.2~0.4mm)의 웰사이트가 결정질 집합체를 이룬다 (Fig. 1). 여기에 간혹 클리놉틸로라이트 (clinoptilolite)와 인회석이 수반되기도 한다. 그러나 부석편 내의 공극중에는 웰사이트를 함유하지 않고 클리놉틸로라이트로만 채워져 있거나, 제올라이트를 수반하지 않고 단지 스멕타이트로만 피복되어 있는 경우도 있다. 부석편과 응회암의 기질부는 스멕타이트에 의해서 부분적으로 치환된 형태를 이룬다.

전세계적으로 현재까지 보고된 웰사이트들은 모두 열수 기원으로 알려져 있으며, 주로 페그마타이트와 현무암 내에서 발견된다 (Shkabara, 1940; Cerny, 1960; Galli, 1972; Lucchetti, 1976). 또한 이들은 공생 광물로서 흔히 체바자이트 (chabazite)와

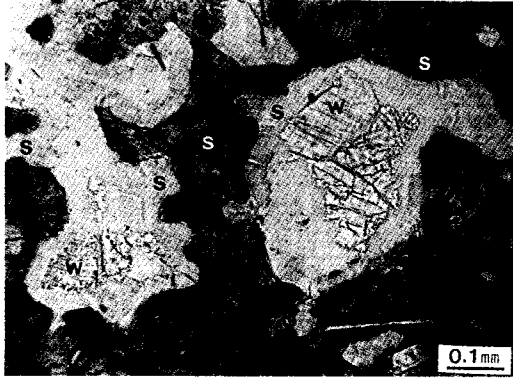


Fig. 1. A polarizing micrograph showing the occurrence of wellsite (w) filling vesicles within altered pumice fragment: smectite (s).

아날심 (analcime)같은 제올라이트 광물들과 방해석 등을 수반하는 것으로 알려져 있다. 이에 비해서 감포 지역의 웰사이트는 퇴적 기원의 부석질 용회암에서 산출되고 클리놉틸로라이트와 스멕타이트 및 인회석을 수반한다는 점에서 판이하다. 부석편 내의 모든 공극 내에서 웰사이트가 발견되지 않는다는 사실은 이 공극들의 형성이 웰사이트 생성 이전, 즉 부석 형성 과정에서 이루어진 기공 (vesicule)임을 지시한다. 이는 웰사이트가 부석 형성 이후에 퇴적 및 매몰 과정에서의 속성 작용에 의해서 생성된 것임을 시사한다. 또한 용회질 기질부는 웰사이트를 수반하지 않고 외부로부터의 열수 용액의 흔적을 나타내지 않는다. 노진환과 김기업 (1988)은 이와 같은 웰사이트의 생성이 어일층의 다양한 암상과 같은 매몰 조건에 기인한 제올라이트 속성 작용의 일환인 것으로 간주한 바 있다. 그러나 웰사이트의 주요 성분인 Ba의 기원에 관한 문제는 외국의 다른 산출지와 마찬가지로 아직 알 수 없다.

광물기재학적 특징

필립사이트와 하야모토크는 그동안 광학적 및 물리적 성질에 관한 많은 자료가 축적되어 있지만, 웰사이트는 단지 발견 초기에 Pratt and Foote (1897)에 의해서 제시된 단편적 자료 이외에 광



Fig. 2. Scanning electron micrographs showing morphology and twinning of wellsite. A. Prismatic habit and interpenetration twinning of wellsite. B. An enlarged view of Fig. 2A.

물기재학적으로 보고된 사항들이 별로 없다. 이에 따라 이 제올라이트에 관한 뚜렷한 광학적 동정 기준조차 제시되어 있지 않은 실정이다. 따라서 감포 지역에서 산출되는 웰사이트가 미립질인 관계로 기준 축별로의 광학적 측정치의 도출이 어렵지만, 실측 가능한 범위 내에서 광학적 및 물리적 성질을 파악하고 이에 대한 자료를 제시하고자 한다.

감포 지역의 웰사이트는 단주상 내지 판상의 무색 광물로서 2.2~2.3의 비중과 1.480~1.486의 평균 굴절율을 나타낸다. 표준 박편하에서 1° 담회색의 최대 간섭색을 보이고 c축 방향으로 발달하는 벽면에 따라 평행한 소광위를 나타낸다. 또한 2축성 광물로서 부 (-)의 광학적 편향성

Table 1. Correlation of X-ray powder data for the Gampo wellsite with those of other barian zeolites.

h k l*	Mt. Calvarina ¹		Wikieup ²		Gampo	
	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
1 0 1, 1 0 -1	8.15	19	8.13	71	8.10	20
0 2 0	7.13	100	7.13	100	7.11	66
0 1 2	6.41	19	6.36	68	6.35	13
1 2 1, 1 2 -1	5.36	24	5.33	11	5.35	20
0 2 2	5.05	23	5.02	47	5.02	21
2 0 0	4.96	19	4.96	12	4.94	27
1 0 3, 1 0 -3	4.30	16	4.28	39	4.29	12
1 1 3, 1 1 -3, 1 3 1	4.11	65			4.10	53
2 2 0	4.07	26	4.08	66	4.06	22
0 3 2	3.96	5			3.94	11
2 1 2	3.92	5	3.90	19		
1 2 3, 1 2 -3	3.68	3			3.67	12
0 1 4	3.47	5	3.45	20		
1 4 -1	3.26	38			3.25	34
3 0 1	3.22	31	3.22	38	3.21	33
0 4 2	3.19	100	3.17	83	3.18	100
3 1 1, 3 1 -1	3.14	58	3.13	61	3.13	42
2 3 -2	3.09	7	3.08	19		
3 2 1, 3 2 -1	2.93	23	2.92	31	2.93	22
1 0 5, 1 0 -5	2.75	30	2.74	26	2.74	23
1 1 5, 1 1 -5	2.70	27	2.72	40		
1 5 1, 2 2 -4	2.69	47	2.68	48	2.68	35
3 1 3, 3 1 -3	2.67	20	2.67	61	2.67	31
1 2 5, 1 2 -5	2.57	7			2.56	10
3 2 3, 3 2 -3	2.54	6				
0 4 4	2.53	9	2.53	23		
4 0 0	2.48	3				
3 4 1, 3 4 -1	2.39	5				
2 5 2, 2 5 -2	2.34	7			2.33	7
4 1 -2	2.31	4				
2 4 4	2.25	7				
0 5 4	2.23	4			2.24	8
3 4 3, 3 4 -3	2.16	5				
3 2 5, 3 2 -5	2.07	5				
2 2 6, 2 2 -6	2.06	5				
1 0 -7	2.00	3				
3 5 -3, 5 0 1, 5 0 -1	1.96	7				

*: pseudo-orthorhombic setting, ¹: wellsite data from the Mt. Calvarina occurrence (Galli, 1972), ²: Sodic harmotome data from the Wikieup occurrence (Sheppard and Gude, 1971)

(negative elongation)을 갖는다. 이와 같은 물리적 및 광학적 성질들은 이 웰사이트가 필립사이트와 하아모툼 사이에서 필립사이트에 가까운 성향을 보인다는 사실을 지시한다. 그러나 광학적 편향성에 있어서는 필립사이트의 경우 (+)와는 달리 하아모툼 (-)과 같은 성향을 보이는 것이 특기할만 하다. 감포 지역의 웰사이트는 흔히 투입 쌍정 (interpenetration twin)을 나타낸다 (Fig. 2).

감포 웰사이트의 분말 X-선회절 분석치는 유사한 제올라이트인 하아모툼과는 현격한 차이를 보이고 잘 알려진 다른 지역의 웰사이트 자료 (Galli, 1972; Sheppard and Gude, 1971)와는 대체로 일치한다 (Table 1). 웰사이트로서의 인식 지표가 될 수 있는 주요 회절선들로는 8.10 Å, 7.10 Å, 4.10 Å, 3.25 Å, 3.21 Å, 3.18 Å, 2.68 Å 및 2.67 Å 등을 들 수 있다. 최소자승법 (least-square refinement method)에 의해서 컴퓨터로 계산된 이 웰사이트의 단사격자 단위포의 격자 함수치는 a = 9.883 Å, b = 14.204 Å, c = 8.677 Å, β = 124.764°이다. 웰사이트의 분말 X-선회절 표준 자료로서 알려져 있는 Monte Calvarina 지역의 웰사이트 (Galli, 1972)와 비교해서, 감포 웰사이트는 회절선 수치에 있어서 다소 차이를 보이고 2.70 Å 회절선을 비롯한 회절 강도가 낮은 회절선들이 검출되지 않는다. 이는 2θ 표준 물질로 혼입한 석영의 회절선과 중첩되어 측정되지 않은 경우도 있지만, 기본적으로는 이들이 결정화학적으로 미세한 차이가 있음을 시사하는 것으로 여겨진다.

광물 화학

웰사이트는 아직 그 구조가 명확히 해석되지 않은 제올라이트이지만, 분말 X-선회절 분석치와 화학조성상의 유사성을 근거로 필립사이트-하아모툼 고용체 계열에 속하는 것으로 간주되어 왔다 (Deer et al., 1963; Galli, 1972; Gottardi and Galli, 1985). 그러나 웰사이트의 화학 조성에 관한 분석 자료가 워낙 적은 관계로 아직도 주요 양이온들, 특히 Ba, K, Na, Ca들의 이온 치환 성향과 골격 조성 (framework composition)과 같은 광물화학적 내용들이 아직 명확히 밝혀져 있지

Table 2. Representative electron microprobe analyses of wellsites from the Gampo and other areas.

	Gampo				Calvarina*	Wikieup*
	W-1	W-2	W-3	W-4		
SiO ₂	59.78	57.10	59.93	57.06	49.30	49.97
Al ₂ O ₃	16.10	15.27	16.32	15.26	18.97	15.15
Fe ₂ O ₃ [†]	0.09	0.07	0.00	0.11	0.11	3.15
SrO	0.16	0.00	0.22	0.21	0.10	0.10
BaO	7.41	6.18	6.88	7.53	4.36	8.75
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	1.52
CaO	4.82	5.83	5.48	5.06	6.70	0.64
Na ₂ O	0.15	0.09	0.06	0.07	0.31	3.33
K ₂ O	1.46	1.56	1.36	1.20	2.50	2.24
Total	89.97	86.10	90.25	86.50	82.39	84.85
	32 oxygens					
Si	12.12	12.05	12.06	12.09	11.02	11.31
Al	3.85	3.80	3.87	3.81	5.00	4.04
Fe	0.02	0.01	0.00	0.02	0.02	0.54
Sr	0.02	0.00	0.02	0.03	0.01	0.01
Ba	0.59	0.51	0.54	0.62	0.38	0.78
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.51
Ca	1.05	1.31	1.18	1.19	1.60	0.16
Na	0.06	0.04	0.02	0.03	0.13	1.46
K	0.38	0.42	0.35	0.32	0.71	0.65
Si/(Al+Fe)	3.13	3.15	3.12	3.16	2.20	2.80
E(%)	2.93	-7.07	0.52	-4.96	3.00	-8.90

*: data from Gottardi and Galli (1985)

†: determined as total iron

$$E(\%) = 100 \times \frac{\{(Al+Fe)-(Na+K)-2(Ca+Mg+Sr+Ba)\}}{\{(Na+K)+2(Ca+Mg+Sr+Ba)\}}$$

않은 실정이다 (Cerny et al., 1977). 따라서 감포 웰자이트를 전자현미 분석하여 이 결과를 잘 알려진 다른 지역의 웰자이트, 필립사이트 및 하아모툼의 분석 자료들과 비교·검토하였다. 전자현미 분석된 웰자이트의 자료들은 Gottardi and Galli (1985)에 의해서 제안된 제올라이트 분석치 검정 기준인 전하보상 오차율 (즉, E(%) ≤ 10%)에 의거하여 감별되었다.

일반적으로 필립사이트와 하아모툼은 비교적 광범위한 골격 조성상의 변화를 보이는 것으로 알려져 있지만, 감포 지역의 웰자이트는 이에 비

해서 일정한 골격 조성 (Si/(Al+Fe): 3.12-3.16)을 보이는 것이 특징이다 (Table 2). 또한 감포 웰자이트는 단위포 조성에 있어서 약 75%의 Si 점유율 (12 atoms/unit cell)을 갖는 것으로 계산된다. 이 웰자이트의 단위포 (32 oxygen cell) 내에서의 Si 점유율은 다른 지역에서 알려진 웰자이트의 경우 (약 11 atoms/unit cell)보다 다소 높게 나타난다. 또한 필립사이트-하아모툼 고융체 계열에서 상대적으로 규질 단성분인 하아모툼의 경우 (Si/(Al+Fe): 2.33-2.45)보다도 오히려 높은 Si/(Al+Fe) 함유비를 보인다. 이는 감포 웰자이트가 골격 조성상으로는 필립사이트-하아모툼 계열에서 벗어나 있음을 지시한다.

감포 웰자이트는 Ca, Ba 및 K이 교환성 양이온의 주된 조성을 이루고 기타 Sr, Na 및 Mg같은 양이온들은 측정되지 않거나 무시할 수 있을 만큼 낮은 함유도를 보인다 (Table 2). 필립사이트-하아모툼 계열의 골격 구조는 P2₁/m 대칭성을 나타내고 III8 (Ba, K) 및 IV8 (Ca, Na) 유형의 2곳의 양이온 자리 (extra-framework site)가 존재하는 것으로 알려져 있다 (Rinaldi et al., 1974; Mortier, 1982). 감포 웰자이트의 교환성 양이온 조성과 양이온 치환 성향을 파악하기 위하여, (Na+K)-Ba-Ca 및 (Ca+Na)-Ba-K 삼각 도표상에 그 분석치를 도시하고 다른 지역에서 산출되는 필립사이트, 웰자이트 및 하아모툼의 자료와 대비시켜 보았다 (Fig. 3).

Fig. 3의 (Na+K)-Ba-Ca 삼각도상에서 볼 수 있는 바와 같이, 감포 웰자이트는 필립사이트-하아모툼의 계열에서 벗어나 있다. 다시 말해서 이 웰자이트의 양이온 조성이 필립사이트와 하아모툼의 영역 사이에 놓이지 않고 Ca쪽에 치우쳐 이들과 사뭇 다르게 나타난다. 다른 지역의 웰자이트와 감포 웰자이트의 조성치들중에서 일부는 하아모툼의 조성 변화 추이와 연계되는 영역에 놓이지만, 웰자이트의 전체적인 조성 변화 추이는 이와는 다르게 나타난다. 감포 웰자이트는 Ba/(Ca+Na)의 함유비에 있어서 비교적 일정한 범위를 유지하는데 비해서, Ba/K의 함유비에 있어서는 상대적으로 광범위한 변화 추이를 나타낸다 (Fig. 3). 이는 감포 웰자이트의 양이온 치환 성향

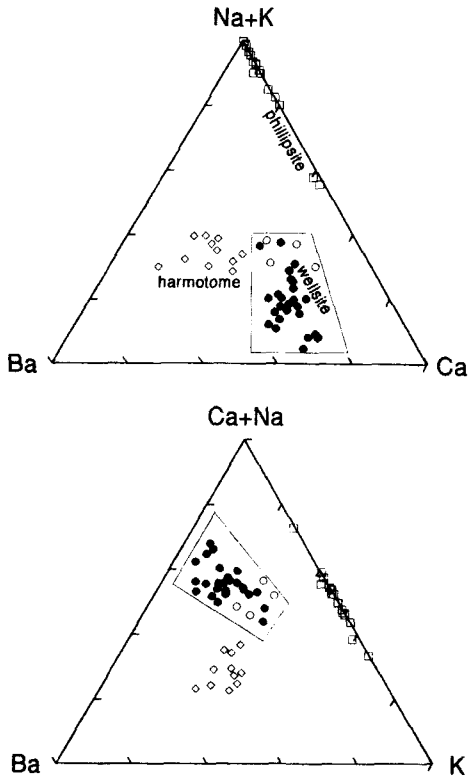


Fig. 3. Ternary diagrams showing difference in cation composition among wellsite, phillipsite, and harmotome: Gampo wellsite (solid circle) and other reported data (open symbol) from Deer et al. (1963) and Gottardi and Galli (1985).

이 $Ba^{2+} + Ca^{2+} = 2(K^{+} + Na^{+})$ 형식으로 이루어짐을 시사한다. 이와 같은 양이온 치환 성향은 Rinaldi et al. (1974)이 필립사이트-하아모툼 고용체 계열에서 구조 해석을 통해 제시한 서로 다른 2개의 양이온 자리와 그 조성 (III8 (Ba, K) 및 IV8 (Ca, Na))과 합치되는 결과이다.

필립사이트는 Ba를 거의 함유하지 않는 알칼리 제올라이트이지만, (Ca+Na)-Ba-K 삼각도에서 알 수 있는 바와 같이, 하아모툼과는 $K/(Ca+Na)$ 에 있어서 거의 대등한 조성비를 보여준다. 이에 비해서 웰사이트는 이 계열에서 벗어나 있고 이들보다 상대적으로 Ca의 함유도가 높게 나타난다. 또한 Fig. 3의 Ba-(Ca+Na) 선상에서 알 수 있는 바와 같이, 웰사이트의 $Ba/(Ca+Na)$ 함유비

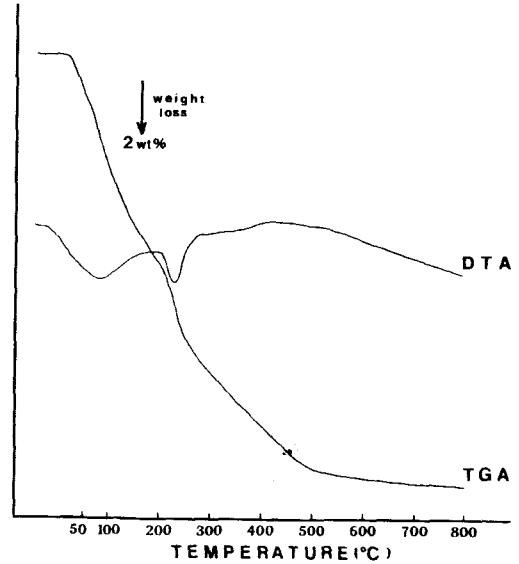


Fig. 4. Differential thermal analysis pattern of the Gampo wellsite: Heating condition is 10°C/min in static air.

는 하아모툼에 비해 상대적으로 낮다. 이와 같은 필립사이트-하아모툼-웰사이트 간의 상대적인 양이온 조성상의 차이와 치환 성향은 결과적으로 웰사이트가 필립사이트-하아모툼 계열에 놓이는 결정상이라기 보다는 오히려 이들이 각각 단성분들을 이루는 3자간 고용체 관계일 개연성을 시사한다. 이들의 양이온 조성을 골격 조성고 결부시켜 표준화한 후에, $O=32$ 의 단위포 조성으로 단순화시켜 이들의 단성분들을 표시하면 다음과 같다: $K_3Na_3Al_6Si_{10}O_{32}$ (필립사이트), $Ba_3NaAl_3Si_{11}O_{32}$ (하아모툼), $BaCaAl_4Si_{12}O_{32}$ (웰사이트).

감포 웰사이트의 화학식을 정확히 산정하기 위해서 열중량법 (TGA)으로 800°C까지의 감량 %로서 H_2O 의 함량을 측정하였다 (Fig. 4). 이와 같이 측정된 물의 함량 (18.7 wt%)을 전자현미 분석된 분석치들의 평균 값과 합산하여, 다음과 같이 감포 웰사이트의 단위포 화학식을 도출하였다: $(Ba_{0.57}K_{0.36})(Ca_{1.18}Na_{0.04})Al_3Si_{12.1}O_{32} \cdot 13.9H_2O$. 필립사이트와 하아모툼은 일반적으로 단위포당 10~11 mole 정도의 H_2O 를 함유하는 것으로 알려져 있으나 감포 웰사이트는 이보다 다소 높은 물 함유도를 보인다. 이는 이 웰사이트가 2가 양이온

으로서 Ba 이외에 Ca을 많이 함유하고 알칼리 이온들에 대한 이들 2가 양이온들 (Ba, Ca)의 함유비가 상대적으로 높은 것에 기인하는 것으로 생각된다.

열화학적 특성 및 고온상 변화

필립사이트-하야모툼 계열 제올라이트의 양이온 조성과 구조상의 물분자 자리에 따른 열화학적 특성의 차이는 시차열 분석 (DTA)에 의해서 잘 인지되는 것으로 알려져 있다 (Gottardi and Galli, 1985). 이들은 구조상 5곳의 물분자 자리를 보유하고 가열 처리 과정에서 5단계 (필립사이트) 또는 3단계 (하야모툼)의 탈수 반응이 이루어진다 (Reeuwijk, 1974; Gottardi and Galli, 1985). 웰사이트는 하야모툼과 유사한 탈수 반응을 보이는 것으로 알려져 있지만, 관련 자료의 부족으로 아직 일반화되어 있지 않은 실정이다.

감포 웰사이트를 공기중에서 10°C의 승온율로 800°C까지 시차열 분석하였다 (Fig. 4). 800°C까지 18.7 wt%의 탈수량을 기록한 열중량 분석 (TGA) 과정에서 이 웰사이트는 하야모툼과 비슷한 분석 곡선, 즉 완만한 구배의 3단계의 탈수 반응대를 나타내었다. 웰사이트의 3단계 탈수 반응은 DTA에서의 3개의 흡열 반응대와 TGA 곡선상에서의 3지점에서의 변곡점의 형성을 통해서 인지된다. 열중량 분석에서 이 웰사이트는 제3단계의 탈수 반응이 하야모툼보다 다소 높은 온도 영역 (350°C 이후)에서 지속적으로 이루어지는 것이 특징이다.

감포 웰사이트는 TGA 분석 곡선의 양상과 DTA 분석 곡선상에서 형성되는 3개의 흡열 반응대의 형성 온도 (100°C, 220°C, 330°C)에 있어서 Monte Calvarina 지역의 웰사이트 (Gottardi and Galli, 1985)와 유사하다. 이들 웰사이트들은 또한 하야모툼에서 700~800°C 범위에서 나타나는 것으로 알려진 발열 반응대의 형성이 이루어지지 않는 것이 특징이다. 감포 웰사이트의 단계적 탈수 현상에 따른 이 흡열 반응대들의 결정화학적 의미를 파악하기 위해서 200°C 및 300°C에서 12시간 가열 처리하여 X-선회절 분석하였다 (Fig.

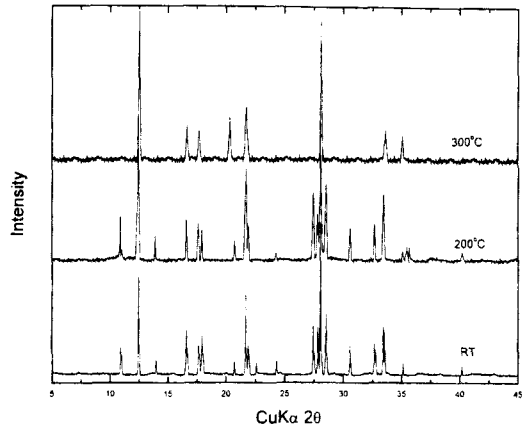


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the wellsite at elevated temperatures.

5). Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이, 200°C에서 가열 처리된 시료는 천연의 결정상을 그대로 유지하는 것으로 나타난다. 이에 비해서 300°C에서 가열 처리된 웰사이트 시료는 고온상으로의 상전이가 이루어졌다. 최소자승법으로 단위포 체적 변화를 구해 본 결과, 천연상 (1000.6 Å³)보다 고온상의 단위 체적 (989.2 Å³)이 약간 작아진 것으로 계산되었다.

그러나 고온상에서도 (020), (022) 및 (042) 등과 같은 주요 회절선들은 그 회절 값들이 약간 변하지만 그대로 잔존된다. 이 고온상은 아직도 3~4 wt%의 물을 함유한다. 이와 같은 열적 양상들은 이 고온상이 웰사이트의 열붕괴 결정상 (heat-collapsed phase)이 아니라 가열에 의해 위축·변형된 결정상 (heat-contracted phase)임을 시사한다. 이 고온상은 대개 450°C까지 존재하고 그 이상의 온도에서는 서서히 비정질로 전이되는 양태를 보인다.

가열 실험에 의해서 분석된 바와 같이, 감포 웰사이트는 하야모툼이나 필립사이트에 비해서 상대적으로 높은 열적 안정성을 보인다. 또한 이 웰사이트가 필립사이트와 하야모툼보다 불석수 (zeolite water)를 많이 함유하면서 고온에서의 H₂O 분자 보유력이 상대적으로 높은 것은 이들의 화학 조성과 연관이 있는 것으로 볼 수 있다. Reeuwijk (1974)과 노진환 (1989)이 홀란다이트-클리

넵틸로라이트 (heulandite-clinoptilolite)에서 논의한 바와 같이, 감포 웰사이트는 상대적으로 낮은 알칼리 함유도, 즉 상대적으로 물분자와의 친화력이 높은 2가 양이온 (Ca, Ba)이 풍부하기 때문에 높은 함유량을 보유하는 것으로 해석된다. 또한 제올라이트에서의 일반적인 열적 성향인 골격 조성에 있어서의 상대적으로 높은 Si 함유도에 의해서, 이 웰사이트의 열적 안정성이 증대된 것으로 여겨진다. 이 과정에서 250°~450°C 범위에서의 고온상의 형성은 탈수 반응의 지체와 이에 따른 열적 안정성의 증대에 중요한 역할을 했을 것으로 해석된다.

결 언

감포 웰사이트는 현재까지 발견된 다른 지역의 웰사이트들과는 달리, (1) 속성 기원의 산출 상태를 이루고 (2) 화학 조성상 보다 규질 (Si/(Al+Fe): 3.12-3.16)이고 Ca이 풍부한 조성을 갖는다: $(Ba_{0.57}K_{0.36})(Ca_{1.19}Na_{0.04})Al_3Si_{12.1}O_{32} \cdot 13.9H_2O$. 광학적 성질, X-선회절 분석 및 시차열 분석에서 웰사이트는 필립사이트-하아모톰 계열과 대체로 유사한 양상을 보이지만, 화학 조성 및 고온상 전이와 같은 열화학적 특징면에서는 분명한 차이를 나타낸다. 감포 웰사이트는 교환성 양이온의 조성상 필립사이트-하아모톰 계열에서 벗어나 있고 $Ba^{2+} + Ca^{2+} = 2(K^+ + Na^+)$ 형식의 뚜렷한 치환 성향을 보인다. 이 웰사이트의 높은 2가 양이온 (Ca, Ba) 함유도와 상대적으로 높은 Si 함유도에 의해서 많은 양 (18.7 wt%)의 불석수를 함유하고 열적 안정성도 필립사이트와 하아모톰에 비해서 높게 나타난다. 250°~450°C 범위에서 형성되는 웰사이트의 고온상은 이 제올라이트의 열적 안정성의 증대에 중요한 역할을 했을 것으로 해석된다. 웰사이트는 필립사이트-하아모톰 고용체 계열 내에 속하거나 필립사이트의 Ba형 변종이라기 보다는, 필립사이트-하아모톰-웰사이트로 구성되는 3성분계 고용체의 (Ba)(Ca)-단성분인 것으로 해석된다.

사 사

이 연구는 '97 한국학술진흥재단 자유공모과제 (과제번호: 9702020) 및 교육부 기초과학연구소 지원 연구비에 의해서 수행되었다. 이 연구 과정에서 전자현미 분석에 협조를 해주신 기초과학지원연구소의 이석훈 연구원에게 감사한다. 또한 자료 정리에 도움을 준 강원대학교 광물학 연구실 학생들에게도 감사한다.

참고 문헌

- 노진환 (1989) 영일 지역산*홀란다이트군 불석에 대한 열화학적 연구. 지질학회지, 25, 123-136.
- 노진환, 김기업 (1988) 감포지역 제3기층의 속성 변질. 지질학회지, 24, 397-416.
- Cerny, P. (1960) Milarite and wellsite of Vezna (in Czech). Acta Acad. Sci. Czeck. Basis Brunensis 32, op 399, 1-16.
- Cerny, P., Rinaldi, R., and Surdam R. C. (1977) Wellsite and its status in the phillipsite-harmotome group. Neues Jahrb. Miner. Abh., 128, 312-330.
- Deer, W. A., Howie, R. A., and Zussman, J. (1963) Rock-forming minerals. v. 4, Framework silicates, Longmans, London, 435p.
- Galli, E. (1972) La phillipsite barifera ("wellsite") di M. Calvarina (Verona). Period Miner., 41, 23-33.
- Gottardi, G. and Galli, E. (1985) Natural Zeolites. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 409p.
- Lucchetti, G. (1976) Caratteristiche minerlaogiche di una zeolite della serie phillipsite-harmotome presente in vene nei diaspri di Cassagna (Liguria Orientale). Doriana 5, 1-7.
- Mortier, W. J. (1982) Compilation of extra framework sites in zeolites. Structure Commission Int. Zeolite Assoc., Butterworth, London, 67p.
- Pratt, J. H. and Foote, H. W. (1897) On wellsite,

- a new mineral, Amer. J. Sci., 153, 443-448.
- Reeuwijk, L. P. van (1974) The thermal dehydration of natural zeolites. Meded. Landbouwhogeschool Wageningen, 74-9, 1-88.
- Rinaldi, R., Pluth, J. J., and Smith, J. V. (1974) Zeolites of the phillipsite family: Refinement of the crystal structure of phillipsite and harmotome. Acta Cryst. B30, 2426-2433.
- Sheppard, R. A. and Gude A. (1971) Sodic harmotome in lacustrine Pliocene tuffs near Wikieup, Mohave County, California. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 750 D, 50-55.
- Shkabara, M. N. (1940) On the zeolites of the Crimea (in Russian). Dokl. Akad. Nauk. USSR 26, 659-661.